

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-131254

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C23C 22/07  
B05D 7/14  
F28F 19/02  
F28F 19/04

(21)Application number : 09-292931

(71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD  
DENSO CORP

(22)Date of filing : 24.10.1997

(72)Inventor : MIZUNO HIROYOSHI  
IINO YASUAKI  
KOJIMA HIROKI  
OSAKO TOMOHIRO  
KOBAYASHI KENGO

## (54) SURFACE TREATMENT OF ALUMINUM-CONTAINING METALLIC MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface treating method for an Al-contg. metallic material having a highly hydrophilic, deodorizing and corrosion resistant protective layer stable over a long period and suitable for surface treatment for automotive heat exchangers.

SOLUTION: The surface of an Al-contg. metallic material is subjected to chemical etching, then the surface is subjected to chemical conversion treatment by an aq. soln. of Zr phosphate or Ti phosphate to form a primary protective layer, then on the surface, a hydrophilic resin-contg. secondary protective layer is formed, and this hydrophilic resin is the one contg. a non-crosslinked hydrophilic base and a reactive layer different from that, and in which at least a part of the reactive base is crosslinked.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-131254

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 22/07

C 2 3 C 22/07

B 0 5 D 7/14

1 0 1

B 0 5 D 7/14

1 0 1 Z

F 2 8 F 19/02

5 0 1

F 2 8 F 19/02

5 0 1 C

19/04

19/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-292931

(22) 出願日 平成9年(1997)10月24日

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 水野 博好

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 飯野 恭朗

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本  
パーカライジング株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム含有金属材料の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 長期間にわたり安定した高親水・防臭・耐食性保護層を有し、自動車熱交換器の表面処理に適したA I 含有金属材料の表面処理法の提供。

【解決手段】 A I 含有金属材料表面に化学エッチングを施し、その上に、リン酸Z r又はリン酸T iの水溶液による化成処理を施して第1保護層を形成し、その上に、親水性樹脂含有第2保護層を形成し、この親水性樹脂を、未架橋親水性基と、これとは異なる反応性基とを含み、反応性基の少なくとも一部が架橋されているようにする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム含有金属材料の表面の少なくとも1部に、化学エッチング処理を施し、次にリン酸ジルコニウム及びリン酸チタンの少なくとも1種を含む化成処理液による化成処理を施して、第1保護膜層を形成し、次にこの第1保護膜層上に、親水性樹脂を含む第2保護膜層を形成する工程を含み、

前記第2保護膜層中の親水性樹脂が、架橋されていない少なくとも1種の親水性官能基と、この親水性官能基とは異なる少なくとも1種の反応性官能基とを含み、この反応性官能基の少なくとも一部が架橋されている、ことを特徴とするアルミニウム含有金属材料の表面処理方法。

【請求項2】 前記第2保護膜層が、少なくとも1種の親水性官能基と、前記親水性官能基とは異なる少なくとも1種の反応性官能基とを有する少なくとも1種の重合体と、前記反応性官能基と架橋反応するが前記親水性官能基とは架橋反応しない少なくとも1種の架橋反応性化合物を含む架橋剤とを含む樹脂処理液を、前記第1保護膜層上に付着させ、この樹脂処理液層を加熱乾燥することにより形成される、請求項1に記載のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法。

【請求項3】 前記第2保護膜層が、少なくとも1種の親水性官能基を有する少なくとも1種の重合体と、前記親水性官能基とは異なる少なくとも1種の反応性官能基を有する少なくとも1種の重合体と、前記反応性官能基と架橋反応するが前記親水性官能基とは架橋反応しない少なくとも1種の架橋反応性化合物を含む架橋剤とを含む樹脂処理液を、前記第1保護膜層上に付着させ、この樹脂処理液層を加熱乾燥することにより形成される、請求項1に記載のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法。

【請求項4】 前記第2保護膜層が、少なくとも1種の親水性官能基と、この親水性官能基とは反応しない架橋反応性官能基とを有する少なくとも1種の架橋反応性化合物を含む架橋剤と、前記架橋剤の親水性官能基とは異なり、かつ前記架橋反応性官能基と架橋反応する少なくとも1種の反応性官能基を有する少なくとも1種の重合体とを含有する樹脂処理液を前記第1保護膜層上に付着させ、この樹脂処理液層を加熱乾燥することにより形成される、請求項1に記載のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法。

【請求項5】 前記アルミニウム含有金属材料が、アルミニウム又はアルミニウム合金からなり、ロウ付けされたチューブ及びフィンを有する熱交換器である、請求項1に記載のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法。

【請求項6】 前記エッチング処理によるアルミニウム含有金属材料のエッチング減量が0.02～20g/m<sup>2</sup>である、請求項1又は5に記載のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法。

【請求項7】 前記化学エッチング処理が、硫酸、フッ化水素酸、硝酸、及びリン酸から選ばれた少なくとも1種を含む酸性水溶液、又は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びリン酸アルカリ金属塩から選ばれた少なくとも1種を含むアルカリ性水溶液を用いて施される、請求項1又は5に記載のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウム含有金属材料、特に自動車用空調機等に組み込んで使用するアルミニウムまたはアルミニウム合金製チューブ及びフィンを有する熱交換器の表面処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、アルミニウム含有金属材料、特にアルミニウムまたはアルミニウム合金製チューブ及びフィンを有する熱交換器の多くは、限られたスペースの中で、優れた放熱あるいは冷却効果を得るために、放熱部および冷却部の面積をできる限り大きくとるように設計されている。このため、フィンとフィンの間隔が極めて狭くなっている。また、通風抵抗を出来るだけ小さくするために、フィンルーバーと呼ばれる切り目を入れているものもある。これらの熱交換器を冷却用として用いる場合には、大気中の水分が熱交換器表面に凝集し、水滴として表面に付着することにより、フィン間隙で目詰まりを起こして通風抵抗を増加させ、熱交換率を低下させる原因となる。また、これらの凝集した水滴はアルミニウムまたはアルミニウム合金の腐食を誘発し、フィン表面に白色粉末状の酸化アルミニウムを付着させたり、熱交換器の表面が湿ったままの状態が続いた場合、その表面に黴等が繁殖し易くなる。これらフィン上に付着した酸化アルミニウムの白色粉末や、フィン間隙に溜まった水滴は熱交換器の送風機によって自動車室内に飛散したり、また黴臭等を発生し、乗員に不快感を与える。

【0003】アルミニウムまたはアルミニウム合金製熱交換器用の防食を目的とした表面処理液としては、主にクロム酸クロメート化成処理とリン酸クロメート化成処理があり、クロム酸クロメート化成処理は1950年頃に実用化され、現在も熱交換器のフィン材などに広く使用されている。化成処理液はクロム酸(CrO<sub>3</sub>)とフッ化水素酸(HF)とを主成分として含有し、さらに促進剤が添加されているもので、若干の6価クロムを含有する皮膜を形成する。リン酸クロメート化成処理は1945年のU.S. Patent 2,438,877の発明によるものであり、その化成処理液はクロム酸(CrO<sub>3</sub>)、リン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、フッ化水素酸(HF)からなり、形成される皮膜は水和したリン酸クロム(CrPO<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O)を主成分として含むものである。

【0004】また、水滴がフィン間隙に残りこの水滴に

よる目詰まりの発生を防止するために、フィン表面に親水性を付与し、水濡れ性を向上させる処理方法が開発されている。このような処理方法としては、上記リン酸クロメート皮膜やクロム酸クロメート皮膜等の防食皮膜上に、水ガラス、シリカゲル等の親水性無機化合物、並びに界面活性剤、及び水溶性樹脂等の有機化合物を単独または組み合わせて使用して親水性皮膜を形成する方法が知られている。

【0005】例えば、特開昭 61-250495 号公報には、水溶液中で陽イオン性を呈する水溶性ポリアミド樹脂を主成分とする親水性皮膜を、クロメートなどの化成皮膜上に形成させることを特徴とするアルミニウム製熱交換器およびその製法が開示されている。しかしながらこの処理方法では、作業に伴って 6 価クロム ( $\text{Cr}^{6+}$ ) を含んだ廃液が排出される。これらクロメートタイプの表面処理液は有害な 6 価クロムを処理液に含有しているので、環境汚染の防止のために、6 価クロムを含有しない処理液の使用が望まれている。また、これらの廃液はそのまま排出することはできないため、処理するための設備および薬剤等を含む処理費用が高額になってしまう問題をかかえている。

【0006】上記の問題点の解決方法として、例えば特開平 7-48682 号公報には、アルミニウム材製熱交換器の表面処理方法として、水溶性ポリアミンポリアミド樹脂-タンニン酸-チタン系、水溶性ポリアミド樹脂-タンニン酸-ジルコニウム系、水溶性アクリルスチレン樹脂-フィチン酸-ジルコニウム系、ポリビニルアルコール-タンニン酸-リチウム系、タンニン酸-チタン系、タンニン酸-ジルコニウム系、タンニン酸-リチウム系、フィチン酸-リチウム系、フィチン酸-ジルコニウム系、フィチン酸-チタン系、シランカップリング系のいずれかの防錆剤によって表面処理層を形成する工程と、更に必要に応じて、上記表面処理層の表面に防菌剤を含有する親水性皮膜を形成する工程とを有する表面処理方法が開示されている。

【0007】上記処理方法を適用すれば、表面処理に伴って、6 価クロム ( $\text{Cr}^{6+}$ ) を含有する廃水処理の問題は解消され、これらを処理するための設備および薬剤等を含む処理費用を節約することができる。しかしながら、一般にノンクロメート皮膜はクロメート皮膜に比べて、耐食性が劣るため、前記公報に開示されているような方法により、化成皮膜としてノンクロメート皮膜を利用する表面処理工程を経ることによって得られる、アルミニウム製熱交換器においても、乾燥サイクルによって、吸水膨潤と乾燥が繰り返されると、その結果、形成された皮膜が劣化し、皮膜の一部が剥離して欠陥部が発生し、この欠陥部に露出した金属またはその酸化物に起因する臭気が発生し、この臭気が熱交換器の送風機によって自動車室内に吹き出されて、乗員に不快感を与えるという問題が依然残っているのである。従って、現在ま

でのところ、アルミニウム製熱交換器の表面が長期に渡って良好な親水性、耐食性、防臭性を維持し、かつ廃水処理費用の低減を図り得るような、ノンクロメート系の表面処理方法は得られていないのである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の有する上記の問題点を解決するためのものであり、具体的に述べるならば、本発明はアルミニウム製熱交換器などのようなアルミニウム含有金属材料の表面処理を行う工程において、6 価クロム ( $\text{Cr}^{6+}$ ) を含有する廃水の発生を解消することによって、廃水処理費用を低減させることができ、かつ長期に渡って良好な親水性、耐食性、防臭性が持続できるアルミニウム含有金属材料、特に、アルミニウムまたはアルミニウム合金製熱交換器の表面処理方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の抱える前記問題点を解決するための手段について鋭意検討した。その結果、アルミニウム含有金属材料、特にアルミニウムまたはアルミニウム合金製チューブおよびフィンを有する熱交換器の表面処理方法において、当該表面に特定の化学エッチング処理を施し、その上に、リン酸ジルコニウムやリン酸チタン等のように、6 価クロムを含有しない第 1 保護層を形成し、この第 1 保護層上にさらに、特定の親水性官能基を有し、架橋剤により架橋された親水性樹脂を含む第 2 保護層を形成することによって長期間にわたり親水性、防臭性、耐食性を維持し得る皮膜を形成できることを見だし、本発明を完成するに至ったのである。

【0010】本発明のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法は、アルミニウム含有金属材料の表面の少なくとも 1 部に、化学エッチング処理を施し、次にリン酸ジルコニウム及びリン酸チタンの少なくとも 1 種を含む化成処理液による化成処理を施して、第 1 保護膜層を形成し、次にこの第 1 保護膜層上に、親水性樹脂を含む第 2 保護膜層を形成する工程を含み、前記第 2 保護膜層中の親水性樹脂が、架橋されていない少なくとも 1 種の親水性官能基と、この親水性官能基とは異なる少なくとも 1 種の反応性官能基とを含み、この反応性官能基の少なくとも一部が架橋されている、ことを特徴とするものである。本発明のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法において、前記第 2 保護膜層を、少なくとも 1 種の親水性官能基と、前記親水性官能基とは異なる少なくとも 1 種の反応性官能基とを有する少なくとも 1 種の重合体と、前記反応性官能基と架橋反応するが前記親水性官能基とは架橋反応しない少なくとも 1 種の架橋反応性化合物を含む架橋剤とを含む樹脂処理液を、前記第 1 保護膜層上に付着させ、この樹脂処理液層を加熱乾燥することにより形成することができる。本発明のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法において、前記第 2 保護膜層

を、少なくとも1種の親水性官能基を有する少なくとも1種の重合体と、前記親水性官能基とは異なる少なくとも1種の反応性官能基を有する少なくとも1種の重合体と、前記反応性官能基と架橋反応するが前記親水性官能基とは架橋反応しない少なくとも1種の架橋反応性化合物を含む架橋剤とを含む樹脂処理液を、前記第1保護膜層上に付着させ、この樹脂処理液層を加熱乾燥することにより形成することができる。本発明のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法において、前記第2保護膜層を、少なくとも1種の親水性官能基と、この親水性官能基とは反応しない架橋反応性官能基とを有する少なくとも1種の架橋反応性化合物を含む架橋剤と、前記架橋剤の親水性官能基とは異なり、かつ前記架橋反応性官能基と架橋反応する少なくとも1種の反応性官能基を有する少なくとも1種の重合体とを含有する樹脂処理液を前記第1保護膜層上に付着させ、この樹脂処理液層を加熱乾燥することにより形成することができる。本発明のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法において、前記アルミニウム含有金属材料が、アルミニウム又はアルミニウム合金からなり、ろう付けされたチューブ及びフィンを有する熱交換器であってもよい。本発明のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法において、前記エッチング処理によるアルミニウム含有金属材料のエッチング減量は、0.02～20g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。本発明のアルミニウム含有金属材料の表面処理方法において、前記化学エッチング処理が、硫酸、フッ化水素酸、硝酸、及びリン酸から選ばれた少なくとも1種を含む酸性水溶液、又は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びリン酸アルカリ金属塩から選ばれた少なくとも1種を含むアルカリ性水溶液を用いて施されることが好ましい。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明表面処理方法に供されるアルミニウム含有金属材料は、アルミニウム、およびアルミニウム合金、例えば、アルミニウム－マグネシウム合金、アルミニウム－シリコン合金およびアルミニウム－マンガン合金などから選ばれ、これは例えばエアコンディショナーのような熱交換器においてチューブ、フィン、および中空プレートなどに成形されたものを包含する。

【0012】本発明の表面処理方法においてアルミニウム含有金属材料の表面の少なくとも1部に、化学エッチング処理が施される。前記化学エッチング処理の際に適用する処理液は硫酸、フッ化水素酸、硝酸、及びリン酸から成る群から選ばれた少なくとも1種を含む酸性溶液または、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びリン酸アルカリ金属塩から選ばれたアルカリ性溶液であることが好ましい。

【0013】またこのエッチング表面には、化成皮膜として、リン酸ジルコニウム処理またはリン酸チタニウム

処理による第1保護層が形成される。

【0014】本発明の表面処理方法において、第1保護層上に親水性樹脂を含む第2保護層が形成される。この第2保護層に含まれる親水性樹脂は、架橋されていない少なくとも1種の親水性官能基と、この親水性官能基とは異なる少なくとも1種の反応性官能基、特に架橋反応性官能基とを含み、この反応性官能基の少なくとも一部が架橋されているものである。

【0015】下記に本発明の表面処理方法の各工程について詳しく説明する。

(プロセス) 本発明のアルミニウム含有金属材料(特にアルミニウム又はアルミニウム合金製熱交換器)の表面処理方法について好ましい工程例を示す。

#### ① 化学エッチング工程

処理温度：室温～80℃

処理方法：浸漬法もしくはスプレー法

#### ② 水洗工程 処理方法：浸漬法もしくはスプレー法

#### ③ 化成皮膜工程(第1保護層形成)

処理温度：20～70℃

処理方法：浸漬法もしくはスプレー法

#### ④ 水洗工程 処理方法：浸漬法もしくはスプレー法

#### ⑤ 親水性皮膜工程(第2保護層形成)

処理温度：室温～70℃

処理方法：浸漬法もしくはスプレー法

#### ⑥ 乾燥工程 処理温度：100～300℃

本発明の表面処理方法において、化学エッチング工程、水洗工程、第1保護層形成工程、第2保護層形成工程において、スプレー処理、浸漬処理のいずれが適用されてもよい。尚、各工程間の水洗については、工程を増設した多段水洗、給水を前段に送る方式を採用してもよい。水洗水はその洗浄効率を上げるために、加温してもよい。

【0016】(化学エッチング工程) アルミニウム含有金属材料、特にアルミニウムまたはアルミニウム合金製熱交換器は、強度や適度な加工性を得るためにアルミニウムの合金が適用されるのが一般的である。また、これらのチューブとフィンを成形加工する際には、ろう付け炉等を経るため、表面処理前のアルミニウム製熱交換器表面は、合金成分の偏析物や酸化物が不均一に存在している。この様な表面に、リン酸ジルコニウムやリン酸チタニウム等のように6価クロムを含有しない第1保護層を形成させようとすると、アルミニウム表面における皮膜の生成反応にばらつきが生じ、皮膜も不均一となるため、第1保護層自体に十分な耐食性が得られなかったり、この第1保護層と、その上に形成される第2保護層との密着性に悪影響を与える。

【0017】本発明の表面処理方法において、化学エッチングにより得られた表面に形成される保護皮膜は均一で耐食性に優れ、親水性も長期にわたり維持することができる。本発明に係るアルミニウム含有金属材料、特に

アルミニウムまたはアルミニウム合金製熱交換器の表面処理方法において、化学エッチング処理に用いる処理液は、酸系とアルカリ系に分類できる。化学エッチングに適用する酸性溶液としては、硫酸、フッ化水素酸、硝酸、及びリン酸等の鉱酸から選ばれる少なくとも1種の酸を含む酸性溶液を用いるのが好ましい。尚、酸性エッチング溶液中に、アルミニウム素材のエッチング性を向上させる目的で、亜硝酸イオン、過酸化水素、第二鉄イオン等の酸化剤を含有せしめることも、特に拒むものではない。次に化学エッチングに適用するアルカリ性溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びリン酸アルカリ金属塩から選ばれたアルカリ性溶液を用いるのが望ましい。

【0018】尚、本発明の化学エッチングをより均一化するためにエッチング処理液中に界面活性剤を添加したり、またアルミニウムが溶出してその洗浄効率が低下した場合の対応策として、アルミニウムイオンを補足するキレート剤を含有せしめることも拒むものではない。この場合に利用し得るキレート剤としては、例えばクエン酸、蔞酸、酒石酸、グルコン酸およびこれらの塩類等が挙げられる。本発明における上記処理液の処理温度は、20〜70℃であり、通常は35〜60℃に定めるが、作業性向上などの目的で浴温を加温して実施することも可能であるが、80℃以上では、水の蒸発が早く、処理温度の変化が起こりやすいので好ましくない。

【0019】本発明方法における化学エッチング工程において、エッチングの程度は、エッチング処理によるアルミニウム金属材料のエッチング減量が0.02〜20g/m<sup>2</sup>になるようにすることが好ましく、より好ましくは0.02〜10g/m<sup>2</sup>である。

【0020】(化成皮膜工程 第1保護層の形成) 本発明に係るアルミニウム含有金属材料の表面処理方法において、第1保護層を形成するために好適な化成処理方法には、市販のアルミニウム用ノックロメート用薬剤が適用できる。例えば特定割合で配合されたりん酸イオンと、ジルコニウム化合物もしくはチタン化合物またはこの混合物を特定の割合で配合した表面処理組成物を含む表面処理液を用い、これを20〜70℃の温度において、アルミニウム含有金属材料の表面の所望部分上に上記プロセスにより特定時間だけ接触させることにより、リン酸ジルコニウムまたはリン酸チタニウムを主成分として含む化成皮膜をアルミニウム含有金属材料表面上に形成させる。

【0021】尚、本発明方法における皮膜化成反応において皮膜の生成効率を向上するために、処理液中にフッ化水素酸等のフッ化物や、亜硝酸イオン、過酸化水素等の酸化剤を含有せしめることも、特に拒むものではない。また、アルミニウムが溶出してその反応効率が低下した場合の対応策として、アルミニウムイオンを補足するキレート剤を含有せしめることも拒むものではない。

この場合に利用し得るキレート剤としては、例えばクエン酸、蔞酸、酒石酸、ホスホン酸、グルコン酸およびこれらの塩類等が挙げられる。

【0022】本発明における上記化成処理液の処理温度は、常温〜80℃であり、通常は常温(10〜40℃)に定めるが、作業性向上などの目的で浴温を上昇させて用いることも可能である。一般に化成処理温度が80℃より高くなると、水の蒸発が早く処理液の成分バランスを崩す事があるので好ましくない。

【0023】(親水性皮膜工程 第2保護層の形成) 本発明の第2保護層を形成する樹脂皮膜層は、少なくとも一部が架橋されている反応性官能基(b)と架橋されていない親水性官能基(a)とを有する親水性樹脂を含むものである。架橋されない親水性官能基(a)、第一アミノ基、第二アミノ基、第三アミノ基、第四アンモニウム基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、および水酸基から選ばれることが好ましい。

【0024】反応性官能基(b)は上記架橋されない親水性官能基(a)とは異なるもので架橋剤により架橋反応し得るものである。ここで架橋しない親水性官能基を有する重合体と、反応性官能基(b)を有する重合体とを併用して親水性樹脂を形成する場合には、アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、及びマレイン酸などのような、アミド基、水酸基、カルボキシル基から選ばれる少なくとも1種の親水性基を有する付加重合性モノマーの単独重合体、共重合体、またはこれと他の付加重合性モノマーとの共重合体、並びに水溶性ポリアミド、水溶性ナイロンなどの縮合ポリマー等のような架橋反応性水溶性重合体(P1)と、ビニルスルホン酸、スルホエチルアクリレート、及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のようなスルホン酸基もしくはその塩基を有する付加重合性モノマーの単独重合体、共重合体、またはそれと他の重合体モノマーとの共重合体等のような水溶性非架橋反応性重合体(P2)との混合物等を用いることができる。ここで(P1)と(P2)の配合比には限定はないが、(P1)100重量部に対して、(P2)が1〜200重量部であることが好ましい。

【0025】また、親水性官能基(a)と反応性官能基(b)の両方を具備している水溶性重合体(P3)としては、架橋反応性水溶性重合体(P1)の分子内にスルホン酸基もしくはその塩基のような非架橋反応性親水性基を導入したものをを用いることができる。

【0026】さらに分子骨格中にポリエチレンオキシド基(c)を有し、柔軟性(軟質性)の高い皮膜を形成し得る水溶性重合体(P4)としては、水溶性ナイロン、ポリエチレングリコール等が挙げられる。これらの成分(PC)の配合量にも限定はないが(P1)100重量部に対して、(P4)を50〜300重量部とすることが好ましい。また(P3)100重量部に対して、

(P4)を20~200重量部だけ配合することが好ましい。

【0027】また、親水性官能基(a)と反応性官能基(b)とポリエチレンオキサイド基(c)を有する水溶性高分子(P5)としては、アクリルアミド、及び3級アミン基を有する付加重合性モノマーと、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートアルキルフェニルエーテル等の付加重合性モノマーとの共重合体、並びにアミノエチルピペラジン、ポリエチレングリコールジアミン、及びアジピン酸の3元縮合によって得られる水溶性ポリアミドなどが挙げられる。

【0028】尚、本発明方法においては、上記の成分から形成される親水性樹脂を含む第2保護層の軟化点が100℃以下であることが好ましい。この軟化点が100℃を超えると膜飛び現象を防止する効果が十分に得られないことがある。

【0029】前記反応性官能基(b)と架橋反応し得る架橋剤としては、アミド基、水酸基、及びカルボキシル基、から選ばれる少なくとも1種の親水基と反応し架橋しうるものであって、親水性基(a)を架橋しないものを使用することが好ましい。例えば、イソシアネート基、グリシジル基、アルデヒド基、又はメチロール基などを有する有機化合物、或いはクロム、ジルコニウム、チタンなどの金属化合物を用いることができる。これらの架橋剤成分の配合量にも限定はないが、(P1)、(P3)又は(P5)100重量部に対して、0.001~100重量部の配合量で用いることが好ましい。

【0030】さらに、第2保護層中に100℃までの温度において分解しない防菌剤を含有させることによりフィン間隙において微生物が繁殖し、その代謝物によって発生する腐敗臭を抑制することができる。防菌剤の配合量にも限定はないが、一般に親水性樹脂100重量部に対し0.1~30重量部であることが好ましい。

【0031】第2保護層中には、上記成分の他に防錆剤、レベリング剤、充填剤、着色剤、界面活性剤、消泡剤等が、第2保護層の皮膜性能を損なわない範囲の添加量で添加されていてもよい。第2保護層形成用塗布液の固形分濃度や粘度については、使用する塗装方法、所望膜厚などにより適当なものが選択できる。乾燥後に形成された第2保護層皮膜の膜厚は、0.05~5μmであることが好ましく、より好ましくは0.1~2μmである。皮膜厚が、0.05μm未満では十分な親水性を付与することが困難なことがあり、またそれが5μmを超えると得られる第2保護層の熱伝導性が不十分になることがある。

【0032】アルミニウム含有金属材料、特にアルミニウムまたはアルミニウム合金製熱交換器には、強度や適度な加工性を得るためにアルミニウムの合金が用いられている。また、これらのチューブとフィンを成形加工す

る際には、ろう付け炉等を経るため、表面処理前のアルミニウム製熱交換器表面は、合金成分の偏析物や酸化物が不均一に存在している。このような表面にリン酸ジルコニウムやリン酸チタニウム等の6価クロムを含有しない第1保護層を形成させようとする、アルミニウム含有金属材料表面における皮膜生成反応にばらつきが生じ、形成される皮膜も不均一となるため、第1保護層自体の耐食性が十分に得られなかったり、第1保護層とその上に形成される第2保護層との密着性に悪影響を与える。本発明の表面処理方法において、化学エッチングより得られる保護皮膜は均一で耐食性に優れ、親水性も長期にわたり維持することができる。更に、皮膜の軟質性を向上させるために水系高分子からなる第2保護層を形成することにより、湾曲部に溜まった皮膜の飛散防止性が改善されるので、このような第1及び第2保護層はアルミニウム製熱交換器用保護皮膜として好適となるのである。尚、皮膜全体の軟化点が低下し、これによって軟質化した皮膜は湾曲部に溜まった皮膜であっても冷熱・乾燥ストレスによる収縮・膨張で割れることにより発生する欠陥部から露出した金属またはその酸化物に起因する臭気の発生が抑制されると考えられる。

#### 【0033】

【実施例】本発明の表面処理方法に関し、下記実施例により、その有用性を比較例と対比して示す。

#### 【0034】実施例1

アルミニウム製熱交換器を、2%の硫酸を含有し、60℃に加熱された水溶液中に、2分間浸漬して、エッチング(エッチング減量:0.1g/m<sup>2</sup>)した後、水道水で30秒間水洗し、リン酸チタニウム系処理液(日本パーカライジング(株)製)に浸漬し、水道水で30秒間水洗して10mg/m<sup>2</sup>の化成皮膜からなる第1保護層を形成させた。この第1保護層を形成させたアルミニウム製熱交換器を、ポリアクリルアミド(第一工業製薬(株)製)100重量部と、ポリビニルスルホン酸(日本触媒(株)製)110重量部と、分子骨格中にポリエチレンオキサイド基を含むノニオン系水溶性ナイロン(東レ(株)製)50重量部と、架橋剤として重リン酸クロム30重量部とを含む合計固形分濃度5重量%の水系処理液中に25℃で30秒間浸漬後、エアブローにより液切りを行い、140℃に調整した熱風循環式オーブン内で20分間加熱乾燥して厚さ0.8μmの第2保護層を形成した。

#### 【0035】実施例2

アルミニウム製熱交換器を、0.5%のHFを含有し、50℃に加熱された水溶液中に、30秒間浸漬して、エッチング(エッチング減量:1.5g/m<sup>2</sup>)した後、水道水で30秒間水洗し、リン酸ジルコニウム系処理液(日本パーカライジング(株)製)に浸漬し、その後、水道水で30秒間水洗して10mg/m<sup>2</sup>の化成皮膜からなる第1保護層を形成させた。次に、これを分子骨格中



にポリエチレンオキシサイド基を含むカチオン系水溶性ナイロン（東レ（株）製）100重量部と、架橋剤としてエポキシ変性ポリアミド（東邦化学工業（株）製）95重量部とを含む合計固形分濃度3.5重量%の水系処理液に25℃で30秒間浸漬後、エアブローにより液切りを行い、140℃に調整した熱風循環式オープン内で20分間加熱乾燥して厚さ0.7μmの第2保護層を形成した。

#### 【0036】実施例3

アルミニウム製熱交換器を、硫酸2%とフッ素イオンメーターで測定しFイオン濃度20ppm含有し、60℃に加熱された水溶液中に、2分間浸漬して、エッチングした後（エッチング減量：0.2g/m<sup>2</sup>）、水道水で30秒間水洗し、次にこれを、リン酸チタニウム系処理液（実施例1と同じ）に浸漬し、その後、水道水で30秒間水洗して10mg/m<sup>2</sup>の化成皮膜ならなる第1保護層を形成させた。次に、これをポリ酢酸ビニルの90%けん化物とメタクリル酸（60mol%）とスルホエチルアクリレート（40mol%）の共重合体100重量部と、ポリエチレングリコール50重量部と、架橋剤としてブロック化イソシアネート（第一工業（株）製）15重量部とを含み、合計固形分濃度が1.5重量%の水系処理液に25℃で30秒間浸漬後、エアブローにより液切りを行い140℃に調整した熱風循環式オープン内で20分間加熱乾燥して、厚さ0.3μmの第2保護層を形成した。

#### 【0037】実施例4

アルミニウム製熱交換器を、60℃に加熱され、リン酸ソーダ0.5%とホスホン酸0.13%とグルコン酸ナトリウム0.1%とを含有する水溶液中に5分間浸漬して、エッチングした後（エッチング減量：2.0g/m<sup>2</sup>）、水道水で30秒間水洗し、これをリン酸ジルコニウム系処理液（実施例2と同じ）に浸漬し、その後、水道水で30秒間水洗して10mg/m<sup>2</sup>の第1保護層を形成させた。次に、これをアクリルアミド（90mol%）と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩（10mol%）との共重合体100重量部、ポリビニルスルホン酸100重量部、ノニオン系水溶性ナイロン50重量部、架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウム75重量部を含み、合計固形分濃度5重量%の水系処理液中に、35℃で30秒間浸漬後、エアブローにより液切りを行い140℃に調整した熱風循環式オープン内で20分間加熱乾燥して厚さ、0.8μmの第2保護層を形成した。

#### 【0038】実施例5

アルミニウム製熱交換器を、50℃に加熱され、NaOH 0.5%とホスホン酸0.76%とグルコン酸ナトリウム0.03%とを含有する水溶液中に5分間浸漬して、エッチングした後（エッチング減量：6g/m<sup>2</sup>）、水道水で30秒間水洗した。次に、これをリン

酸ジルコニウム系処理液（実施例2と同じ）に浸漬し、その後、水道水で30秒間水洗して10mg/m<sup>2</sup>の化成皮膜ならなる第1保護層を形成させた。次に、これをノニオン系水溶性ナイロン（東レ（株）製）100重量部、アクリル酸（20mol%）とスルホエチルアクリレート（80mol%）の共重合体200重量部、および架橋剤としてペンタエリストールポリグリシジルエーテル120重量部を含み、合計固形分濃度10重量%の水系処理液中に、35℃で30秒間浸漬後、エアブローにより液切りを行い140℃に調整した熱風循環式オープン内で20分間加熱乾燥して、厚さ1.2μmの第2保護層を形成した。

#### 【0039】実施例6

アルミニウム製熱交換器を、硝酸を10%含有する50℃の水溶液中に、60秒間浸漬して、エッチングした後（エッチング減量：4g/m<sup>2</sup>）、水道水で30秒間水洗した。次にこれをリン酸チタニウム系処理液（実施例1と同じ）に浸漬し、その後、水道水で30秒間水洗して10mg/m<sup>2</sup>の第1保護層を形成させた。この第1保護層を形成させたアルミニウム製熱交換器を、ポリアクリルアミド（第一工業製薬（株）製）100重量部と、ポリビニルスルホン酸（日本触媒（株）製）110重量部と、骨格中にポリエチレンオキシサイド基を含むノニオン系水溶性ナイロン（東レ（株）製）50重量部と、架橋剤としてフッ化クロム20重量部とを含み、合計固形分濃度が4重量%の水系処理液に25℃で30秒間浸漬後、エアブローにより液切りを行い、140℃に調整した熱風循環式オープン内で20分間加熱乾燥して、厚さ0.8μmの第2保護層を形成した。

#### 【0040】実施例7

アルミニウム製熱交換器を、60℃に加熱され、水酸化カリウム0.5%とホスホン酸0.76%とグルコン酸ナトリウム0.2%とを含有する水溶液中に60秒間浸漬して、エッチングした後（エッチング減量：1.5g/m<sup>2</sup>）、水道水で30秒間水洗した。次にこれをリン酸ジルコニウム系処理液（実施例2と同じ）に浸漬させ、その後、水道水で30秒間水洗して10mg/m<sup>2</sup>の第1保護層を形成させた。次に、アクリルアミド（90mol%）と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩（10mol%）との共重合体100重量部、ポリビニルスルホン酸100重量部、ノニオン系水溶性ナイロン50重量部、及び架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウム75重量部を含み、合計固形分濃度5重量%の水系処理液を用い、その中に、前記化成処理されたアルミニウム製熱交換器を、35℃で30秒間浸漬後、エアブローにより液切りを行い140℃に調整した熱風循環式オープン内で20分間加熱乾燥して、厚さ1.2μmの第2保護層を形成した。

#### 【0041】比較例1

アルミニウム製熱交換器にエッチング処理及び第1保護

層形成処理を施すことなく、これをポリアクリルアミド（第一工業製薬（株）製）100重量部と、ポリビニルスルホン酸（日本触媒（株）製）110重量部と、分子骨格中にポリエチレンオキサイド基を含むノニオン系水溶性ナイロン（東レ（株）製）50重量部と、架橋剤として重リン酸クロム30重量部とを含み、合計固形分濃度5重量%の水系処理液に25℃で30秒間浸漬後、エアブローにより液切りを行い、140℃に調整した熱風循環式オープン内で20分間加熱乾燥して厚さ0.8μmの第2保護層を形成した。

#### 【0042】比較例2

アルミニウム製熱交換器にエッチング処理を施すことなく、これを、リン酸ジルコニウム系処理液（実施例2と同じ、日本パーカライジング（株）製）に浸漬し、その後、水道水で30秒間水洗して20mg/m<sup>2</sup>の化成皮膜からなる第1保護層を形成させた。次に、これを、分子骨格中にポリエチレンオキサイド基を含むカチオン系水溶性ナイロン（東レ（株）製）100重量部と、架橋剤としてエポキシ変性ポリアミド（東邦化学工業（株）製）95重量部を含み、固形分合計濃度3.5重量%の水系処理液に25℃で30秒間浸漬後、エアブローに

より液切りを行い140℃に調整した熱風循環式オープン内で20分間加熱乾燥して厚さ0.7μmの第2保護層を形成した。

#### 【0043】比較例3

アルミニウム製熱交換器を、1%のHFを含有する水溶液に、室温において30秒間浸漬して、十分エッチング（エッチング減量：3g/m<sup>2</sup>）した後、水道水で30秒間水洗し、これをリン酸チタニウム系処理液（実施例1と同じ、日本パーカライジング（株）製）に浸漬し、その後、水道水で30秒間水洗して10mg/m<sup>2</sup>の化成皮膜からなる第1保護層を形成させた。その後、第2保護層を形成することなくエアブローにより液切りを行い140℃に調整した熱風循環式オープン内で20分間加熱乾燥した。

【0044】実施例1～5および比較例1～3で作製した熱交換器について、下記の方法による評価を行った。

#### <試験法>

##### （1）耐食性

塩水噴霧試験法JIS Z-2371に基づく耐食性試験において、72時間暴露後の錆面積を外観により評価した。評価基準は下記の通りである。

#### 耐食性の評価基準

ランク	耐食性評価
◎	変色なし
○	錆発生 10%以下
□	錆発生 11～25%
△	錆発生 26～50%
×	錆発生 51%以上

#### 【0045】（2）親水性

流水（脱イオン水：0.5L/分）浸漬72時間前後の対水接触角を3段階で評価した。評価基準は表3の通り

である。尚、熱交換器フィン部の対水接触角をFACE接触角型CA-P型協和界面科学製）を用いて測定した。評価基準は下記の通りである。

#### 親水性の評価基準

ランク	親水性評価	
	初期	耐水後
○	10°以下	50°以下
△	10～50°	50～70°
×	50°以上	70°以上

#### 【0046】（3）防臭性

流水（脱イオン水：0.5L/分）浸漬72時間後の臭

#### 防臭性の評価基準

ランク	防臭性
◎	無臭
○	わずかに臭う
□	少し臭う
△	明らかに臭う
×	強烈に臭う

気を5段階で評価した。評価基準は下記の通りである。

【0047】実施例1～7および比較例1～3の組成の

保護皮膜を有する熱交換器について、形成された保護皮

膜の明細と上記の評価結果を表1及び2にまとめて示す。

【0048】

【表1】

実施例1～7の評価結果

	化学ニッチング	第1保護層 (化成皮膜)	第2保護層 (樹脂皮膜)	耐食性	水の接触角		防臭性
					初期	耐水後	
実施例1	2%硫酸	リン酸チタニウム系	ポリアクリルアミド ポリビニルスルホン酸 ノニオン系水溶性ナイロン 重リン酸クロム (架橋剤)	◎	○	○	○～◎
実施例2	0.5% HF	リン酸ジルコニウム系	カチオン系水溶性ナイロン エポキシ変性ポリアミド (架橋剤)	◎	○	○	○～◎
実施例3	2%硫酸 HF 20ppm	リン酸チタニウム系	ポリ酢酸ビニルの90%ケン化物 メタクリル酸スルホエチルアクリレート共重合体 ブロック化イソシアネート (架橋剤)	◎	○	○	○～◎
実施例4	0.5%リン酸ソーダ 0.13%ホスホン酸 0.1%グルコン酸ナトリウム	リン酸ジルコニウム系	アクリルアミド メチルプロパンスルホン酸ソーダ ノニオン系水溶性ナイロン 炭酸ジルコニウム (架橋剤)	◎	○	○	○～◎
実施例5	0.5%水酸化ナトリウム 0.76%ホスホン酸 0.03%グルコン酸ソーダ	リン酸ジルコニウム系	ノニオン系水溶性ナイロン アクリル酸とスルホエチルアクリレートの共重合体 ペンタエリストールポリグリシジルエーテル (架橋剤)	◎	○	○	○～◎
実施例6	10%硝酸	リン酸チタニウム系	ポリアクリルアミド ポリビニルスルホン酸 ノニオン系水溶性ナイロン 重リン酸クロム (架橋剤)	◎	○	○	○～◎
実施例7	0.5%水酸化カリウム 0.76%ホスホン酸 0.2%グルコン酸ナトリウム	リン酸ジルコニウム系	アクリルアミド メチルプロパンスルホン酸ソーダ ノニオン系水溶性ナイロン 炭酸ジルコニウム (架橋剤)	◎	○	○	○～◎

【0049】

【表2】

比較例1～3の評価結果

	化学エッチング	第1保護層 (化成皮膜)	第2保護層 (樹脂皮膜)	耐食性	水の接触角		防臭性
					初期	耐水後	
比較例1	—	—	ポリアクリルアミド ポリビニルスルホン酸 ノニオン系水溶性ナイロン 重リン酸クロム (架橋剤)	×	○	×	○
比較例2	—*1	リン酸ジルコニウム	カチオン系水溶性ナイロン エポキシ変性ポリアミド (架橋剤)	△	○	△	△
比較例3	1.0% HF	リン酸チタニウム		×～△	×	×	×

(註) \*1…比較例2において、化学エッチングの代りに湯洗浄を行なった。その時のエッチング減量は0.01g/m<sup>2</sup>であった。

【0050】表1及び2の評価試験結果から明らかなように、本発明の表面処理方法を用いた実施例1～7は、耐久試験状況下でも優れた親水性、経時臭気発生に対して防止効果を有する。これらに対して、比較例1～3では、皮膜の耐食性、耐久試験後の親水性、経時の臭気防止効果が不充分であった。

【0051】

【発明の効果】本発明の表面処理方法において、化学エッチングされたアルミニウム含有金属材料表面上に形成

される保護皮膜は均一で耐食性に優れ、防臭性も良好で親水性も長期にわたり維持することができる。更に、皮膜中に軟質性を向上させる水系重合体を含有させることにより、例えば、熱交換器の湾曲部に溜まった皮膜の飛散防止性も良好であり、また、この保護皮膜は6価クロムを含まないために廃水処理費用の低減も実現することができる。従って、本発明の表面処理方法はアルミニウム製熱交換器用のポストコート処理方法として好適なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 小嶋 弘樹  
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本  
パーカライジング株式会社内

(72)発明者 大迫 友弘  
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本  
パーカライジング株式会社内

(72)発明者 小林 健吾  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-288494

(43)Date of publication of application : 13.10.1992

(51)Int.Cl.

F28F 19/06

F28F 1/12

(21)Application number : 03-076874

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 16.03.1991

(72)Inventor : SASAKI HAJIME

ABE HAJIME

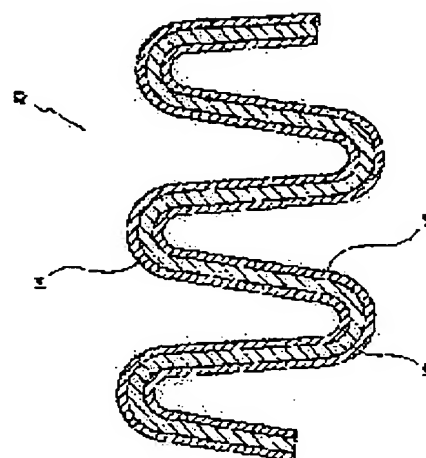
OTA MAKOTO

## (54) FIN MEMBER FOR HEAT EXCHANGER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fin member for a heat exchanger, which is prominent in anticorrosion while maintaining a high heat conductivity.

CONSTITUTION: A fin member 10 for a heat exchanger is constituted of a base member 12 consisting of copper or a copper alloy and the protecting coating 14 of zirconia (zirconium oxide), produced by the hydrolyzing of alcohol solution of zirconium alcoxide and formed on the surface of the base member 12.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-288494

(43) 公開日 平成4年(1992)10月13日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 2 8 F 19/06		7153-3L		
1/12	G	7153-3L		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 3 頁)

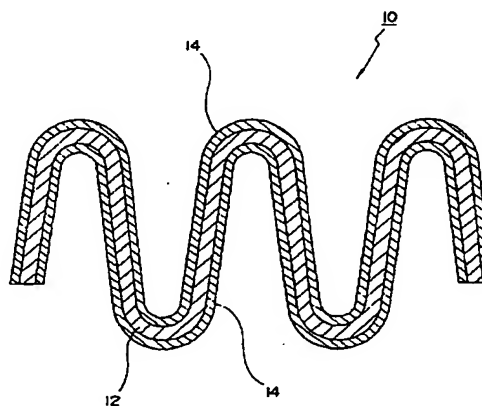
(21) 出願番号	特願平3-76874	(71) 出願人	000005120 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月16日	(72) 発明者	佐々木 元 茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社土浦工場内
		(72) 発明者	阿部 元 茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社金属研究所内
		(72) 発明者	太田 真 茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社金属研究所内
		(74) 代理人	弁理士 平田 忠雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱交換器用フィン材

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、高い熱伝導性を維持しつつ耐食性に優れた熱交換器用フィン材を提供することにある。

【構成】 本発明に係る熱交換器用フィン材10は、銅又は銅合金よりなる基材12の表面にジルコニウムアルコキシドのアルコール溶液の加水分解によりジルコニア(二酸化ジルコニウム)の保護被膜14を形成している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高熱伝導性基材の表面にジルコニアの被膜を形成して成ることを特徴とする熱交換器用フィン材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱交換器用フィン材に関し、特に自動車用の熱交換器に用いられる熱交換器用フィン材に関する。

【0002】

【従来技術】 熱交換器用フィン材は、高熱を発する機械等の熱を外部に効率よく放熱するものであり、自動車等の多くの機器に使用されている。従来の熱交換器用フィン材としては、一般に熱伝導性に優れた銅合金がそのまま使用されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年、熱交換器の軽量化に伴いフィン自体が薄肉化される傾向にあり、このためフィンが腐食し易くなり、腐食によって当該熱交換器の冷却性能（放熱性能）が低下するという不都合がある。特に、海岸地帯や凍結防止塩を散布する寒冷地帯等の自動車のラジエータに使用される熱交換器では、このようなフィンの腐食が著しい。これに対し、塩害の腐食に強い銅合金として、銅にニッケルを添加したキュプロニッケル等の合金をフィン材として使用することも考えられるが、このような合金で十分な耐腐食性能を得ようとすると、熱伝導性が低下し、熱交換器本来の機能を十分に発揮できないという不都合がある。

【0004】

【発明の目的】 本発明はかかる点に鑑みて成されたものであり、高い熱伝導性を維持しつつ耐食性に優れた熱交換器用フィン材を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る熱交換器用フィン材は、上記目的を達成するために、高熱伝導性基材の表面にジルコニウムアルコキシドのアルコール溶液の加水分解等によりジルコニア（二酸化ジルコニウム）の被膜を形成している。

【0006】

【実施例】 以下、本発明の一実施例を添付図面を参照しつつ詳細に説明する。図1には、自動車のラジエータに使用されている実施例に係る熱交換器用フィンの断面構造が示されている。フィン10は、銅又は銅合金からなる基材12と、この基材12の表面に形成されたジルコニア（Zr、O<sub>2</sub>）よりなる保護被膜14とから構成されている。

【0007】 保護被膜14としては、ジルコニウム・n-ブドキシド等を使用し、これを必要に応じてイソプロ

パノール等の溶媒と水、更には酸又は塩基性物質等の触媒を混合することによってコーティング液とする。そして、このコーティング液を基材12の表面に塗布後、加熱処理を施すことによりジルコニアの被膜（保護膜）14を形成する。

【0008】 コーティング材は基材12の表面に直接塗布しても良いが、コーティング膜の密着性を向上させるために、基材12を予め酸化処理して基材表面に酸化膜を形成した後に塗布しても良い。また、コーティング作業は予めフィン10を熱交換器に組付ける前に行っても良いが、熱交換器に組付けた後に熱交換器全体又は一部をコーティング液に浸漬又は吹き付けることによってコーティング膜を形成しても良い。

【0009】 基材12としては、単一組成の合金でもよいが、Zr等の拡散層を表面に形成させて耐食性を向上させた材料（例えば、特開昭61-166987号公報参照）を使用しても良い。このような材料を基材として使用すれば、より耐食性が向上する。

【0010】 次に、以上のような構成の熱交換器用フィン材の性能試験について説明する。試験片としては、0.1mmの厚さの薄板状に成形されたC. S. 合金（S、0.15%含有）を、上記コーティング液（ジルコニウム・n-ブドキシド、イソプロパノール、水等を所定量配合したもの）に浸漬、乾燥後、幅20mm、長さ50mmに成形し、400℃の大気中で5分間加熱処理したものを使用する。

【0011】 この試験片と同一材質（C. S. 合金）でコーティングしないものを比較材とし、JIS Z 2371に規定された塩水噴霧試験を30日行う。30日経過後、腐食生成物を除去し、全体の重量を測定することにより腐食量を求める。この結果、従来のようにコーティングしないものは250mg/cm<sup>2</sup>の減量（腐食量）を示したのに対し、コーティング処理を施したものは120mg/cm<sup>2</sup>の減量（腐食量）しか示さず、コーティングによる顕著な耐食性能の向上が認められた。

【0012】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明に係る熱交換器用フィン材は、高熱伝導性基材の表面にジルコニア（二酸化ジルコニウム）の被膜を形成しているため、高い熱伝導性を維持しつつ耐食性が向上するという効果がある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、実施例の構成を示す断面図である。

## 【符号の説明】

- 10 熱交換器用フィン
- 12 基材
- 14 保護被膜



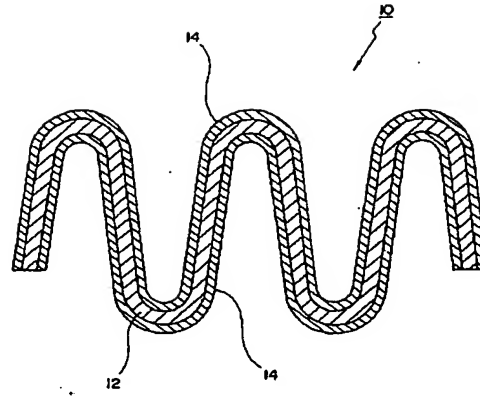
(3)

特開平4-288494

(3)

特開平4-288494

【図1】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**